



## Chevrel相 $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ 化合物の線材化及びコイル化に関する実証的研究

著者	久保 芳生
号	1699
発行年	1996
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10506">http://hdl.handle.net/10097/10506</a>

氏 名 久 保 芳 生

授 与 学 位 博 士 ( 工 学 )

学 位 授 与 年 月 日 平 成 8 年 7 月 10 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 57 年 3 月

大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻前期課程修了

学 位 論 文 題 目 Chevrel相 $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ 化合物の線材化及びコイル化に関する実証的研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 池田 圭介 東北大学教授 渡辺 龍三

東北大学教授 進藤 裕英

## 論 文 内 容 要 旨

シェブレル相 $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ 化合物（以下PMS化合物と略称する）は、約50Tの上部臨界磁界 $B_{c2}$ を有し、20T以上の超高磁界マグネット用の材料として注目され、様々なグループによって粉末冶金的手法による線材化の開発研究が行われてきた。しかし、化合物特有の脆さ故に線材化工程での工夫が必要なこと、また、線材化後の $J_c$ の低さが問題となって、この線材を用いたコイル化の検討までには至っていなかった。現状のTi添加 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 超伝導マグネットの発生磁界は18Tが限界であり、より高磁界の超伝導マグネットへの要求が高まっている。それ故に、シェブレル相線材による20T級マグネットの開発の意義は大きい。本研究は、出発材料や線材構成など線材の製造法において幾つかの新規な手法を取り入れ、様々な評価、分析を通して線材特性の改善を試みると共に、コイル化を行う上での問題点の抽出とその解決策を検討し、PMS線材によるコイル化の可能性を実証することを目的としている。本論文は、これらの研究経緯をまとめたものであり、全編8よりなる。

### 第 1 章 緒 言

本章では、シェブレル相化合物およびその線材化に関する従来の研究経過を概観し、本研究の目的と意義について述べている。

### 第 2 章 線材化プロセスの検討

まず、線材構成としてはTaバリア/Cuシースの構成を採用し、出発原料となる粉末の種類と純度を変化させた種々の組合わせでの線材化を試みた。その結果、従来試行されることのなかった $\text{Pb}+\text{Mo}+\text{Mo}_2\text{S}_3$ の組合わせが冷間加工性に優れ、かつ試行例の多い $\text{Pb}+\text{Mo}+\text{MoS}_2$ の組合わせを上回る良好な超伝導特性を示し、12Tで $1 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ 以上の $J_c$ が得られた。同じ組合わせであっても粉末の製法の違いによって特性に大きな差が現れることが $\text{MoS}_2$ を組合わせた線材で確認され、シェブレル化合物の $J_c$ 特性に不純物含有量が大きく影響することが示唆された。一方において、出発原料の組合わせの如何に拘らず $J_c$ の再現性が悪く、しかも再測定時に劣化するという問題点が浮き彫りにされた。HIPによる高温高圧下での反応処理は $J_c$ の再現性の向上および再測定時の $J_c$ の劣化防止に有効であり、反応後の化合物の緻密化が線材特性の良否を大きく左右する重要因子であることが示された。

### 第3章 シェブレル相化合物の分析

前章で作成された各種線材の組織の同定を行い、いずれの線材もシェブレル相は粒径1～2  $\mu\text{m}$ の立方体形状の結晶として存在し、ほぼ化学量論組成を有していることが判明した。出発原料粉末の構成、粉末の純度、混合法に応じてシェブレル相PMS以外の種々の相の存在が確認された。湿式混合法では、残留水分が反応に関与していると思われる、 $\text{MoO}_2$ の生成と多数の空孔の生成が認められ、特性の劣化につながっている。また、Taバリヤは界面で若干の硫化が生じているものの、Taが反応相内に拡散している兆候は認められず、バリヤ材として十分に使用できることが明らかにされた。 $\text{Pb}+\text{Mo}+\text{Mo}_2\text{S}_3$ の組合わせでの反応がもっとも異相の生成が少なく、かつPMS化合物粒間の連続性にも優れていることが良好な超伝導特性をもたらす結果になったと判断される。

### 第4章 線材の最適化

PMS線材の一層の高 $J_c$ 化を達成すべく、粉末配合組成および線材化後の熱処理の最適化、さらには線材構成についても検討を行った。粉末全体としての元素配合比率は $\text{Pb}:\text{Mo}:\text{S}=1.2:6:7.6\sim7.9$ が望ましく、熱処理条件は温度、時間依存性が極めて大きく、 $1000^\circ\text{C}\times 2\text{h}$ 、 $1025^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ 、 $1050^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$ が最適であった。これらの条件での熱処理によって生成されたシェブレル相は混粒組織を呈しており、粒度分布に幅を有していることが粒間の連続性の向上に寄与しているものと思われる。実用化を前提とすれば、 $1000^\circ\text{C}$ もしくはそれ以下の熱処理温度が望ましいが、 $1000^\circ\text{C}$ 以下では反応の進行が不十分であった。よって、以後は $1000^\circ\text{C}\times 2\text{h}$ を標準熱処理条件とした。バリヤ材としてTaよりも熱膨張係数がPMSに近いNbを、またシース材としてCuより強度の高いCu-10%Niを採用することにより特性は飛躍的に向上し、23Tの磁界において $J_c=1.3\times 10^8\text{A}^2/\text{m}^2$ が得られた。実用に供されている線材としては最高の特性を有するTi添加Nb<sub>3</sub>Snと比較すると、17T以上の磁界ではPMS線材の方が優れており、20T級の超伝導マグネットのコイル用線材として十分なポテンシャルを有していることが示された。

### 第5章 高 $J_c$ 再現性に対する影響因子

前章までは短尺線での特性評価が主であったが、コイル化にあたっては長尺線での長手方向の $J_c$ の均一性の確保が不可欠であり、高 $J_c$ の線材を再現性よく製作する技術の確立が必要である。この観点から、高特性が得られた線材と特性の劣る線材について比較・検討し、特性劣化に導く原因を探索することで線材の高 $J_c$ の再現性の改善に欠くことのできない制御因子を明らかにすることを試みた。その結果、 $J_c$ の低下につながる原因は、線材作製時の加工率の差や反応過程におけるシェブレル相の結晶粒の粗大化によるものではなく、原料粉末（特に $\text{Mo}_2\text{S}_3$ 粉末）の水分や酸化に起因していることが不純物濃度の分析より明らかにされた。また、組織観察から、 $J_c$ 特性の低いサンプルではNbバリヤ材の硫化反応層が厚くなること、化合物相中の空孔の量、サイズとも大きく連続性に劣ること、Moや $\text{MoO}_2$ あるいは $\text{MoS}_2$ などの異相析出物が多くなることが判明した。このような原因としては、水分や酸素が反応過程で付加されると、 $\text{Mo}_2\text{S}_3+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{MoO}_2+\text{H}_2\text{S}$ 、あるいは $\text{Mo}_2\text{S}_3+\text{O}_2\rightarrow\text{Mo}+\text{SO}_2+\text{MoS}_2$ の反応が起こることが想定され、その結果としてMoや $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ の増大、硫化ガス発生による気孔の生成、さらには硫黄供給量の減少に伴ってのシェブレル相生成量の減少が引き起こされると結論された。

### 第6章 歪特性とその改善

超伝導マグネットにおいては、室温と液体He温度間での熱サイクルに伴う熱弾性応力、励磁に伴うローレンツ力によってコイル線材に歪が加わり、 $J_c$ の低下、さらには超伝導相の破断の原因ともなる。それ故に耐歪特性、耐臨界歪を把握しておくことが必要不可欠である。歪の増加につれてPMS線材の $I_c$ は単調に減少し、線材の構成に依存した不可逆歪を超えると急激にゼロに低下する。歪増加に伴う $I_c$ の減少量はNb<sub>3</sub>Sn線材に比較して小さい。銅シース線材はキュプロニッケル・シース線材に比較して耐歪特性に劣り、銅のみでシース材を構成することは強度的にも不向きである。Cu-10%Ni合金をシース材にした場合の不可逆歪は約0.26%程度あり、この範囲内での歪振幅に対しては $I_c$ の劣化が生じないことを実験的に確認した。シース材にCu-30%Ni合金を用いた線材は、液体He温度における残留歪がほぼゼロであり、約0.4%の最大の不可逆歪を示した。耐クエンチ性を考慮すれば、銅を安定化材として線材構成に加えざるを得ないが、銅を構成材料に加え4層構造の線材にすると、各構成材料の体積比に依存して不可逆歪は0.17～0.27%に低下

する。これらの結果から線材構成の最適化に対する指針が得られた。

## 第 7 章 コイル化の検討

PMS線材を実用線材としてマグネット化することの可否を確認すべく、安定化銅を配置した 4 層構造の線材について検討を実施した。アルミナ製マンドレルを用いた 3 巻層の小コイルでは、 $J_c$ が短尺線の約 68% に低下し、 $J_c$ の劣化は常に最内層で生じていることが突き止められた。最内層での $J_c$ の劣化は線材とマンドレルの熱膨張係数の違いに起因していると推定されることから、線材と熱膨張係数が類似しているマグネシア製マンドレルを用いた 3 巻層コイルを作製、評価を行った結果、短尺線の約 84% にまで $J_c$ が向上した。液体He温度までの冷却時にマグネシア製マンドレルから受ける歪を見積もったところ、線材が受ける歪は約 0.16% であり、ほぼそれに見合った $J_c$ の低下量であることが明らかとなった。アルミナ製マンドレルについても同様な評価を行ったが、推定値と実測値に食い違いが見られた。しかし、他の要因を考慮すると大略妥当な値となり、 $J_c$ 低下の最大の要因はマンドレルと線材の熱膨張係数差に起因する熱弾性歪であると結論され、コイル要素の材質の選択がPMS線材を実用化する上で究めて重要であることが明らかにされた。

以上の結果から、シャブレル相 $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ 化合物は超伝導マグネット用線材として大きなポテンシャルを有しており、シャブレル相 $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ 線材による 20~25T 級超伝導マグネットの実用化への道が拓かれたと言える。

## 第 8 章 総括

本章では、本研究の主要な結果をまとめ、今後の課題について展望している。

## 審 査 結 果 の 要 旨

Chevrel相 $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ 化合物（PMS）は約50Tの上部臨界磁界を有し、20T以上の超高磁界超伝導マグネット用の導体として注目されている。本論文は、PMS線材によるコイル化の実証を目的とし、原料素材、線材構成、加工プロセスなどの線材製法上に新規な手法を取入れて特性改善を図ると共に、コイル化を実施する上での問題点の抽出とその解決策を検討したもので、全編8章よりなる。

第1章は緒言であり、本研究の背景と目的及びその意義を述べている。

第2章では、出発素材となる粉末の組合わせを多様に変化させ、Pb、Mo及び $\text{Mo}_2\text{S}_3$ 粉末の組合わせが加工性に優れ、かつ良好な臨界電流密度を与えることを見出している。

第3章では、各種の方法により反応生成物の同定を行った結果を述べており、出発原料粉末の構成、粉末の純度に対応したシェブレル相の生成量とその形態、異相の種類とその存在量に言及し、超伝導特性と関連付けている。

第4章では、粉末配合組成及び熱処理条件の最適化、線材構成についての検討を行い、その結果として23Tで $1.3 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ の臨界電流密度を達成し、17T以上ではTi添加 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ を凌ぎ、20T級超伝導マグネット用線材として十分なポテンシャルを有していることを示している。

第5章では、再現性よく長尺線材を作製する上で制御すべき因子の解明を行っている。最も大きな影響因子は $\text{Mo}_2\text{S}_3$ 粉末中の水分及び酸素量であり、これらの増大はMo、 $\text{MoO}_2$ の異相やボイドの増加、バリヤ材として用いているNbの硫化反応の促進を招くことを明らかにしている。

第6章では、線材の耐歪特性の測定結果について述べており、歪の増加に伴う臨界電流の減少量は $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 線材より少ないこと、最大の不可逆歪は0.4%であること、安定化材としての銅を線材構成に加えた場合には不可逆歪が0.17～0.27%に減少することを示し、線材構成の最適化に対する指針を与えている。

第7章では、コイル試験を実施し、線材とコイルマンドレルの熱膨張係数の違いに起因する熱弾性歪を最小にすることにより、短尺線で評価された臨界電流密度に匹敵する値が長尺線材でも得られることを確認しており、シェブレル相線材による20～25T級超伝導マグネット実用化への有用なデータを提供している。

第8章は総括であり、主要な研究成果をまとめ、今後の課題を展望している。

以上要するに本論文は、高磁界超伝導マグネット用線材として宿望されているシェブレル相化合物の線材化プロセスの確立とコイル化における問題点の解決に対する基礎的知見を与えたものであり、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。